

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-045467

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/44  
B01J 19/02  
C04B 35/00  
C23F 4/00  
H01L 21/205  
H01L 21/3065  
// C23C 16/50

(21)Application number : 08-201563

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : ITOU YUMIKO  
AIDA HIROSHI

## (54) CORROSION RESISTANT MEMBER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the falling of grains from the surface of a sintered compact of glass, stainless steel, alumina or AlN used so far and the generation of particles by gradual progress of corrosion caused owing to unsatisfactory corrosion resistance to fluorine-contg. plasma.

SOLUTION: A part of a member exposed to fluorine-contg. corrosive gas such as CF<sub>4</sub> or SF<sub>4</sub> or plasma of the gas is made of a sintered compact of a multiple oxide contg. a group IIIa metal of the Periodic Table such as Y, La, Ce, Nd or Dy and Al and/or Si, e.g. 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a di- or monosilicate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261044

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45467

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

| (51) Int. Cl. <sup>4</sup>          | 識別記号 | 序内整理番号 | P I            | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 4 B 35/44                       |      |        | C 0 4 B 35/44  |        |
| B 0 1 J 19/02                       |      |        | B 0 1 J 19/02  |        |
| C 0 4 B 35/00                       |      |        | C 2 3 F 4/00   | A      |
| C 2 3 F 4/00                        |      |        | H 0 1 L 21/205 |        |
| H 0 1 L 21/205                      |      |        | C 2 3 C 16/50  |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く |      |        |                |        |

(21) 出願番号 特願平9-201563

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地  
の22

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内

(72) 発明者 会田 比呂史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株  
式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】従来から用いられているガラス、石英、ステンレス、アルミナ、AlNの焼結体は、フッ素系ガラスに対して十分な耐食性を示さず、焼結体においては、腐食が徐々に進行して焼結体の表面から結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクルが発生するなどの問題があった。

【解決手段】CF<sub>4</sub>、やSF<sub>6</sub>などのフッ素系腐食ガス或いはそのガラス中に曝される部位を、Y、La、Ce、Nd、Dyなどの周期律表3a族金属と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物、例えば、3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>・2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ダイシリケート、モノシリケートなどの焼結体などにより構成する。

(2) 特開平10-45467

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位が、周期律表第3a族金属と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物からなることを特徴とする耐食性部材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にフッ素系腐食ガスおよびフッ素系プラズマに対して高い耐食性を有する、プラズマ処理装置や半導体製造用又は液晶用プラズマプロセス装置の内の内壁材や治具等、放電管、メタルハライド等のランプ等の放電管として使用される耐食性部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造のドライプロセスやプラズマコーティング、放電管、ランプなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。半導体におけるプラズマプロセスとしては、フッ素系等のハロゲン系腐食ガスがその反応性の高さから、気相成長、エッチングやクリーニングに利用されている。

【0003】これら腐食性ガスに接触する部材には高い耐食性が要求され、従来より被処理物以外のこれらプラズマに接触する部材は、一般にガラスや石英などのSiO<sub>2</sub>を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が多用されている。

【0004】また、半導体製造製造時において、ウェハを支持固定するサセプタ材としてアルミナ焼結体、サファイア、AlNの焼結体、又はこれらをCVD法等により表面被覆したものが耐食性に優れるとして使用されている。また、グラファイト、窒化硼素をコーティングしたヒータ等も使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来から用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、特にフッ素プラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が低下する等の問題が生じていた。

【0006】また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不十分なため、腐食によって、特に半導体製造においては不良品発生の原因となっていた。

【0007】アルミナ、AlNの焼結体は、上記の材料に比較してフッ素系ガスに対して耐食性に優れるものの、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して焼結体の表面から結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題が起きている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、フッ素系腐食ガス及びプラズマに対する耐食性を高めるための方法について検討を重ねた結果、まず、フッ素系腐食ガス

2

又はプラズマとの反応が進行すると高融点のフッ化物が生成されること、特に周期律表第3a族元素とAlおよび/またはSiとの複合酸化物は、安価に入手できるとともに、そのフッ化物が表面に安定なフッ化物層を形成し部材の腐食性が抑制され、従来のアルミナやガラス、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>などよりも優れた耐食性を実現できることを知見したものである。

【0009】即ち、本発明の耐食性部材は、上記の知見に基づき完成されたものであり、フッ素系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される耐食性部材における少なくとも前記腐食ガスやプラズマに直接接触する部位が、周期律表第3a族元素と、Alおよび/またはSiを含む複合酸化物によって構成することにより、高温、高密度のフッ素系腐食雰囲気において長時間の耐性を有する比較的安価な部材を提供できるものである。

【0010】本発明によれば、フッ素系ガス及びプラズマに曝される部材として周期律表第3a族元素と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物材料を使用することにより、材料表面がフッ素との反応によって安定なフッ化物層を生成し、幅広い温度範囲で過酷なフッ素系腐食雰囲気への耐性向上が達成される。さらに、フッ素と反応して容易に揮発してしまうようなSi、Ge、Mo等の元素化合物の粒界への析出を抑え、その遷在を防ぐことにより、局所的な耐食性の低下とそれを原因とした脱粒・パーティクル発生を防止し、更なる耐食性の向上を図ることが可能となる。これらの元素は腐食の初期段階で揮発していくが、材料表面には第3a族を含むフッ化物が残留して、次第に第3a族元素に富むフッ化物層が形成される結果、腐食の進行を抑制することができる。

【0011】しかも、周期律表第3a族元素と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物は、周期律表第3a族元素化合物に比較して、PVD法、CVD法などの薄膜技術によって形成するのに止まらず、緻密な焼結体として作製することができるために、あらゆる形状品に適合することが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性部材は、フッ素系の腐食ガスまたはフッ素系プラズマに曝される部材であり、フッ素系ガスとしては、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、HF等が挙げられ、これらのガスが導入された雰囲気マイクロ波や高周波等を導入するとこれらのガスがプラズマ化される。

【0013】本発明によれば、このようなフッ素系ガスあるいはそのプラズマに曝される部位を、少なくとも周期律表第3a族元素と、Alおよび/またはSiとを含む複合酸化物から構成するものである。ここで、複合酸化物を構成する周期律表第3a族元素としては、Sc、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどいずれの使用されるが、特にY、La、Ce、Nd、Dyがコストの点で望

(3)

特開平10-45467

3

4

ましい。

【0014】この複合酸化物の耐食性は周期律表第3a族元素量に大きく影響され、周期律表第3a族元素は、複合酸化物中の全金属元素中、30原子%以上、特に40原子%以上存在することが望ましい。これは、周期律表第3a族元素量が30原子%より少ないと、ハロゲン化ガスやそのプラズマ中での初期の腐食が激しく次第に表面に保護層が形成されるものの、長時間を要するため実用的ではない。

【0015】また、複合酸化物としては、上記の少なくとも2種の金属元素を含むガラス、セラミック焼結体の他、単結晶であってもよいが、セラミック焼結体の場合には、粒界に析出した粒界相の耐食性が主結晶粒より著しく劣る場合、粒界相が選択的に腐食され、腐粒、パーティクル発生の原因となる。そのため、フッ素に腐食されやすいSi、Ge、Mo、Wの粒界中の含有量は全量中1重量%以下に抑えることが好ましい。これらのフッ素に腐食されやすい元素が主結晶粒内に固溶して粒界に存在しない場合はこの限りでない。

【0016】複合酸化物は、望ましくは、結晶質を主体とすることがよく、特にYAG ( $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ )、 $O_2$ )などのガーネット型結晶、YAM ( $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ )などの単斜晶型結晶、YAP ( $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ )などのペロブスカイト型結晶、モノシリケート ( $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ )、 $SiO_2$ )、ダイシリケート ( $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )などのシリケート化合物を主体とするものが優れた耐食性を有する点で望ましい。これらの中でもガーネット型結晶、ダイシリケート型結晶が焼結性と製造コストが安価である点で最も望ましい。

【0017】また、上記複合酸化物の焼結体は、例えば、周期律表第3a族元素酸化物と $Al_2O_3$ または $SiO_2$ 粉末との混合物を1100～1900℃の酸化性雰囲気中又は真空雰囲気中で焼成することにより作製することができる。焼成方法としては、常圧焼成の他、ホットプレス法などが採用される。

【0018】また、本発明の耐食性部材としては、かかる焼結体にとどまらず、PVD法、CVD法などの周知の薄膜形成法によって、所定の基体表面に薄膜として形成したものであってもよい。また、周知のゾルゲル法に

より液相を塗布し焼成した薄膜でもよい。これらの中では、粉末を成形し焼成した焼結体であることが、あらゆる部材への適用性に優れることから最も望ましい。なお、この複合酸化物は、ハロゲン系腐食ガスまたはそのプラズマに曝される部位に形成されるものであるが、かかる金属酸化物は、少なくともその厚みが10μm以上であることが、優れた耐食性を付与する上で望ましい。つまり、その厚みが10μmより薄いと優れた耐食効果が期待できないためである。

【0019】

【実施例】各種酸化物粉末を用いて、表1～表3に記載の各種の材料を作製した。表1中、試料No.1～5は、表1の希土類酸化物と $SiO_2$ 及び/または $Al_2O_3$ との混合物を2000℃で溶融した後、急冷してガラス化したものである。試料No.6、7は $Y_2O_3$ と $SiO_2$ を所定の割合で混合した成形体を1300～1600℃で焼成したものである。試料No.8～13は、 $Y_2O_3$ と $Al_2O_3$ との混合物からなる成形体を1600～1900℃の酸化性又は真空雰囲気中で焼成したものである。試料No.14、15は表1の希土類酸化物と $Al_2O_3$ との混合物からなる成形体を1400～1750℃で焼成したものである。試料No.16、17は、 $Sc_2O_3$ と $Al_2O_3$ をターゲットとしてスパッタ法によって作製したものである。なお、焼結体はいずれも相対密度95%以上まで緻密化した。

【0020】そして、表1の種々の材料をRIEプラズマエッチング装置内に設置し、 $CF_4$ と $O_2$ との混合ガス ( $CF_4 : O_2 = 9 : 1$ )、 $Ar$ と $SF_6$ との混合ガス ( $Ar : SF_6 = 2 : 3$ )のいずれかを導入するとともに、マイクロ波を導入してプラズマを発生させた。このプラズマ中で最高3時間保持して、処理前後の材料の重量減少を測定し、その値から1分あたりのエッチングされる厚み (エッチング速度) を算出した。また、試験後の試料の表面状態を観察しその結果を表1に示した。

【0021】なお、比較例として、従来のBN焼結体、石英ガラス、 $Si_3N_4$ 焼結体、 $Al_2O_3$ 焼結体、 $AlN$ 焼結体についても同様に試験を行った。

【0022】

【表1】

(4)

特開平10-45467

5

6

| 試料  | 材料   | 試料形態 | エッチング<br>液               | エッチング<br>速度<br>( $\mu\text{m}/\text{min}$ ) | 表面状態 | 評価 |
|-----|--|------|--------------------------|---|------|----|
| 1   | $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$                              | ガラス  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 52  | 窪みあり | ○  |
| 2   |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 68  | 窪みあり | ○  |
| 3   | $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$                             | ガラス  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 36  | 窪みあり | ○  |
| 4   | $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | ガラス  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 47  | 窪みあり | ○  |
| 5   | $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | ガラス  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 45  | 窪みあり | ○  |
| 6   | $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$                              | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 32  | 変化なし | ○  |
| 7   | $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$                             | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 28  | 変化なし | ◎  |
| 8   | $\text{YAlO}_3$ (YAP)  | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 14  | 変化なし | ◎  |
| 9   |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 20  | 変化なし | ◎  |
| 10  | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)                             | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 18  | 変化なし | ◎  |
| 11  |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 25  | 変化なし | ◎  |
| 12  | $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)                                | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 10  | 変化なし | ◎  |
| 13  |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 18  | 変化なし | ◎  |
| 14  | $\text{Dy}_2\text{Al}_2\text{O}_7$                                     | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 7   | 変化なし | ◎  |
| 15  | $\text{Er}_2\text{Al}_2\text{O}_7$                                     | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 9   | 変化なし | ◎  |
| 16  | $2\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$                  | FVD  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 11  | 変化なし | ◎  |
| 17  | $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$                   | CVD  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 13  | 変化なし | ◎  |
| *18 | BH   | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 45500                                       | ぼろぼろ | ×  |
| *19 | 石英 ( $\text{SiO}_2$ )  | ガラス  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 1220  | 白く曇る | ×  |
| *20 |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 890   | 白く曇る | ×  |
| *21 | $\text{Si}_3\text{N}_4$  | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 1730  | 粉状   | ×  |
| *22 | $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 85  | 窪み多数 | △  |
| *23 |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 82  | 窪み多数 | △  |
| *24 | AlN  | 焼結体  | $\text{CF}_4+\text{O}_2$ | 70  | 窪み多数 | △  |
| *25 |  |      | $\text{SF}_6+\text{Ar}$  | 71  | 窪み多数 | △  |

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0023】表1に示すように、従来の各種材料は、いずれもエッチング速度が $50\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ を超えるものであり、しかも表面状態も荒れがひどく、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$ 、焼結体では、表面にパーティクルの発生が確認された。 $\text{Al}$ 、 $\text{O}$ 、や $\text{AlN}$ の焼結体もエッチングによる窪みが多数観察された。

【0024】これらの比較例に対して試料No.1～17の本発明の試料は、いずれもフッ素系プラズマに対して高い耐食性を示した。特に、試料形態がガラスからなるものは、その表面に窪みの形成が確認されたが、焼結体や薄膜からなるものは、いずれも表面状態も優れたものであった。また、本発明のいずれの試料にも試験後にお\*

\*いて周期律表第3a族元素に属するフッ化物層が表面に形成されていることを確認した。

【0025】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、フッ素系腐食性ガス及びそのプラズマに曝される部材として周期律表第3a族元素と、 $\text{Al}$ 及び/又は $\text{Si}$ との複合酸化物により構成することで、少なくとも材料表面が安定なフッ化物層を生成し、過酷なフッ素系腐食雰囲気下で高い耐食性が達成される。しかも焼結体を容易に作製できることから、あらゆる形状品に適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>°</sup>  
H01L 21/3065  
// C23C 15/50

識別記号 庁内整理番号

FI  
C04B 35/00  
H01L 21/302

技術表示箇所  
H  
B